

平成22年5月27日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19350018
 研究課題名（和文） 14族元素－14族元素 π 単結合化合物の構築
 研究課題名（英文） Construction of Compounds with π Single Bonds between Group 14 Elements
 研究代表者
 久新 莊一郎（KYUSHIN SOICHIRO）
 群馬大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：40195392

研究成果の概要（和文）：ケイ素－ケイ素及びゲルマニウム－ゲルマニウム π 単結合はこれまでに例のない新しいタイプの結合である。本研究ではこれらの π 単結合をもつビスクロ[1.1.0]テトラエレメント化合物を合成し、その構造や性質を明らかにした。例えば、これらの π 単結合は二重結合のように σ 結合の束縛を受けないため、容易に結合長を変化させることができる。このような結合長の変化により、構造や性質が大きな影響を受けることを見出した。また、ケイ素－ケイ素 π 単結合がベンゼン環と共役することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Silicon-silicon and germanium-germanium π single bonds are novel bonds which have not been reported so far. In this project, bicyclo[1.1.0]tetraelement compounds with these π single bonds were synthesized, and their structures and properties were studied. The π single bond lengths can be easily changed because the π single bonds are not hold by σ bonds in contrast with double bonds. When the π single bond length is changed, its structure and properties are remarkably affected. Also, the silicon-silicon π single bond was found to be conjugated with benzene rings.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2008年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	12,800,000	3,840,000	16,640,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード： π 単結合、ケイ素、ゲルマニウム

1. 研究開始当初の背景

本研究課題の申請時には、ケイ素－ケイ素 π 単結合をもつ化合物**1**が存在することを見出し、その構造や性質を明らかにしつつあった。これをさらに14族元素－14族元素 π 単結合化合物に拡張し、結合長制御や共役など

π 単結合に関する理解を一層深めるために本研究を開始した。



2. 研究の目的

本研究では以下のように 14 族元素-14 族元素 π 単結合化合物の構造や性質を明らかにする。

- (1) ケイ素-ケイ素 π 単結合の結合長を変化させることによって、分光学的性質や反応性がどのような影響を受けるか明らかにする。
- (2) ゲルマニウム-ゲルマニウム π 単結合や炭素-炭素 π 単結合をもつ化合物を合成し、その構造、分光学的性質、反応性を明らかにする。
- (3) 二つのケイ素-ケイ素 π 単結合が共役した系を合成し、共平面性や電子的性質を明らかにする。
- (4) ケイ素-ケイ素 π 単結合化合物の置換基を変えて、結合伸長異性体の最安定構造を理論計算から予測する。この予測を基に、短結合異性体と長結合異性体を単離し得るエネルギーポテンシャルをもった系を合成し、二つの異性体を単離する。また、その構造や相互変換過程を明らかにする。

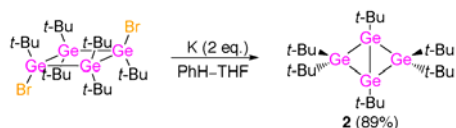
3. 研究の方法

- (1) 14 族元素-14 族元素 π 単結合化合物を合成し、その構造的特徴を X 線結晶構造解析によって明らかにする。
- (2) 14 族元素-14 族元素 π 単結合化合物の NMR、ESR、紫外可視吸収スペクトルを測定し、分光学的性質を調べる。また、この結果を考察するために、理論計算を行う。
- (3) 14 族元素-14 族元素 π 単結合化合物の付加反応、異性化、還元などを行い、反応性を解明する。

4. 研究成果

- (1) ゲルマニウム-ゲルマニウム π 単結合化合物の合成と構造

trans-1,3-ジブromo-1,2,2,3,4,4-ヘキサ-*tert*-ブチルシクロテトラゲルマンをベンゼン-THF (3:2) 溶液中、2 当量のカリウムで還元すると、1,2,2,3,4,4-ヘキサ-*tert*-ブチルシクロ [1.1.0]テトラゲルマン (**2**) が赤紫色の結晶として 88% の収率で得られた。



X 線結晶構造解析の結果、橋頭位のゲルマニウム-ゲルマニウム結合長は 3.127 Å であり、通常のゲルマニウム-ゲルマニウム単結合より著しく長いことがわかった。ビシクロ [1.1.0]テトラゲルマン環は平面ではなく、二つの三員環の二面角は 164.5°であった。また、橋頭位のゲルマニウム原子は平面ではなく、ややピラミッド化した構造をとっている。以

上の結果から、この化合物はケイ素類似体 **1** とは異なる構造的特徴を示すことがわかった。

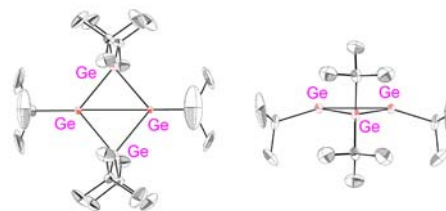
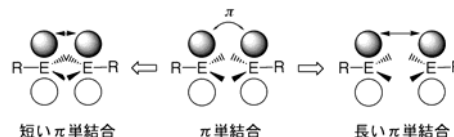


図 1. 化合物 **2** の分子構造.

図 4 に示すように、化合物 **2** は紫外可視吸収スペクトルにおいて、 π - π^* 遷移による吸収帯を 556 nm に示す。この波長は化合物 **1** の値 (488 nm) より約 70 nm も長波長側にシフトしている。これは化合物 **2** のゲルマニウム-ゲルマニウム結合長が大きいと、p 軌道同士の相互作用が弱くなり、 π 軌道と π^* 軌道のエネルギー準位の分裂が小さくなるためと考えられる。

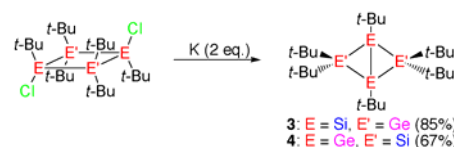
- (2) 14 族元素-14 族元素 π 単結合の結合長制御

二重結合は σ 結合と π 結合によって形成されるため、 π 結合長は σ 結合によって固定されており、自由に結合長を変えることはできない。一方、 π 単結合は二重結合のように σ 結合の束縛を受けないので、ビシクロ [1.1.0]テトラ元素環の 2,4 位の元素を変えることによって、 π 単結合の結合長制御が可能になると考えられる。



このような結合長制御を目的として、化合物 **1** の 2,4 位をゲルマニウムに置き換えた、長いケイ素-ケイ素 π 単結合をもつ化合物 **3**、また化合物 **2** の 2,4 位をケイ素に置き換えた、短いゲルマニウム-ゲルマニウム π 単結合をもつ化合物 **4** を合成し、その構造や性質を調べた。

化合物 **3** 及び **4** は前駆体であるジクロロ化合物を 2 当量のカリウムで還元することによって合成した。



X 線結晶構造解析の結果、化合物 **4** のビシクロ [1.1.0]テトラ元素環は完全な平面構造をとっていることがわかった (図 2)。 π

単結合の長さは 2.969 Å であり、化合物 **2** の 3.127 Å に比べて短くなっている。化合物 **2** では 4p 軌道間の重なりが弱く、ビスクロ [1.1.0]テトラゲルマン環が折れ曲がり構造をとっているのに対して、化合物 **4** では π 単結合が短いため、4p 軌道間の相互作用が強くなり、 π 結合に有利な平面構造をとるものと考えられる。

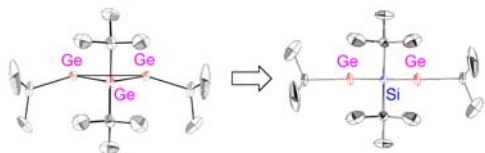


図 2. 化合物 **2** (左) 及び **4** (右) の分子構造.

一方、化合物 **3** の X 線結晶構造解析を室温で行ったところ、結晶学的に独立な 3 分子が存在し、一つは折れ曲がり構造の化合物であった。残りの二つはわずかにシス及びトランスに折れ曲がっているが、ほぼ平面構造をもった π 単結合化合物であることがわかった (図 3)。この結果は折れ曲がり構造と平面構造のエネルギーが接近しているため、溶液中で三つの構造が一定の割合で存在していることを示唆している。二つの平面構造の π 単結合長は 2.883 及び 2.996 Å であり、化合物 **1** の 2.849 Å に比べて伸長していることがわかった。

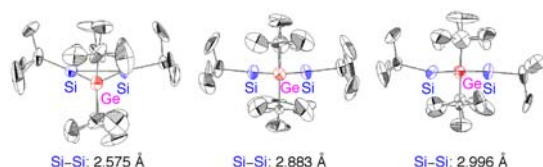


図 3. 化合物 **3** の分子構造.

これらの π 単結合化合物の電子状態を調べるため、紫外可視吸収スペクトルを測定した (図 4)。化合物 **1**~**4** の最長波長吸収帯は π - π^* 遷移と帰属され、化合物 **2** から化合物 **4** へ π 単結合が短くなると吸収極大波長は短波長側にシフトし、化合物 **1** から化合物 **3** へ π 単結合が長くなると吸収極大波長は長波長側にシフトする。この結果は二つの p 軌道

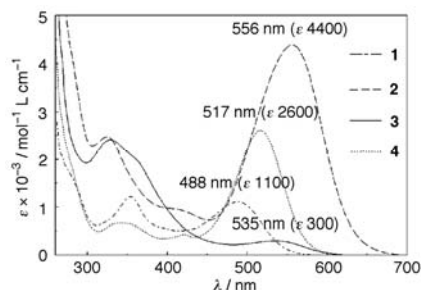


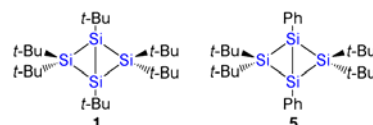
図 4. 化合物 **1**~**4** の紫外可視吸収スペクトル (ヘキサン中、室温).

が接近すると相互作用が大きくなり、 π 軌道と π^* 軌道が大きく分裂するのに対して、p 軌道間の距離が大きい場合は相互作用が小さくなり、 π 軌道と π^* 軌道の分裂が小さくなるためと考えられる。

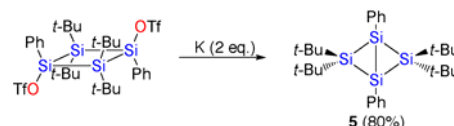
以上のように、 π 単結合の結合長によって構造や性質は大きな影響を受けることが明らかになった。

(3) ケイ素-ケイ素 π 単結合とベンゼン環の共役

化合物 **1** の π 単結合が他の π 結合と共役するかどうかは興味あるテーマである。そこで橋頭位にフェニル基をもつビスクロ [1.1.0]テトラシラン **5** を合成し、 π 単結合とフェニル基の間に共役が起こるかどうか調べた。



化合物 **5** はトリフラート基が二つ置換したシクロテトラシランをカリウムで還元することによって合成した。



X 線結晶構造解析を行ったところ、化合物 **5** のビスクロ [1.1.0]テトラシラン環は平面構造をとっており、 π 単結合長は 2.7896 Å であった (図 5)。この値は化合物 **1** の値 (2.849 Å) よりやや短い。また、橋頭位のフェニル基はビスクロ [1.1.0]テトラシラン平面に対して 10.9° 傾いているが、共平面に近い形になっていることがわかった。

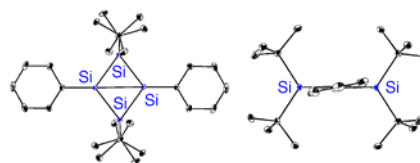


図 5. 化合物 **5** の分子構造 (上面図 (左) と側面図 (右)).

化合物 **5** は化合物 **1** と大きく異なる紫外可視吸収スペクトルを示す (図 6)。化合物 **5** の最長波長吸収極大は 572 nm に観測され、この値は化合物 **1** の 488 nm より 84 nm も長波長側にシフトしている。これはケイ素-ケイ素 π 単結合がフェニル基と共役したためであると考えられる。また、化合物 **5** はサーモクロミズムを示し、室温では溶液は紫色であるが、77 K では青色になる。77 K のときの最長波長吸収極大は 583 nm にあり、室温のと

きに比べて吸収帯の強度は約3倍になる。この現象はフェニル基の回転によるもので、77 Kではビシクロ[1.1.0]テトラシラン環とフェニル基が共平面に固定されているのに対して、室温ではフェニル基が回転しているためと考えられる。

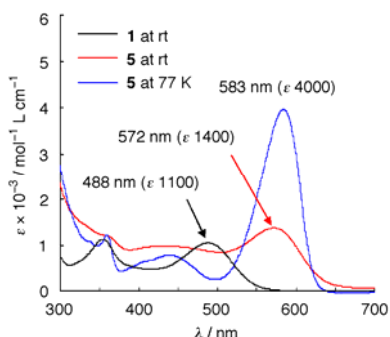


図6. 化合物1と5の紫外可視吸収スペクトル (3-メチルペンタン中).

化合物1と5をカリウムで還元するとラジカルアニオンが生成し、ESRで観測される(図7、8)。シミュレーションの結果、化合物1のラジカルアニオンでは橋頭位の²⁹Siによる結合定数は6.39 mTと大きく、*tert*-ブチル基の水素による結合定数は0.057 mTと小さい。一方、化合物5のラジカルアニオンでは橋頭位の²⁹Siによる結合定数は4.73 mTと小さく、ベンゼン環の水素による結合定数は0.126、0.043、0.163 mTと比較的大きい。こ

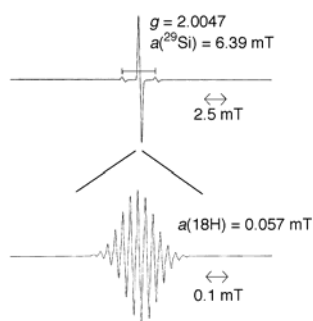


図7. 化合物1のESRスペクトルと超微細構造 (DME中、室温).

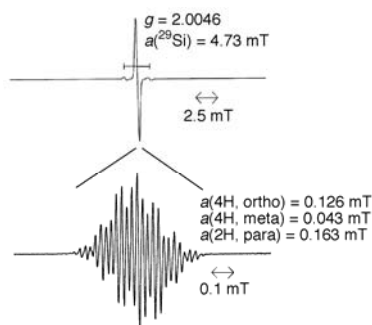


図8. 化合物5のESRスペクトルと超微細構造 (DME中、室温).

の結果は化合物1と5のLUMOにおける軌道の分布と対応している(図9)。すなわち化合物1のラジカルアニオンの不對電子は π 単結合に局在化しているのに対して、化合物5のラジカルアニオンでは不對電子は π 単結合とベンゼン環の両方に非局在化している。

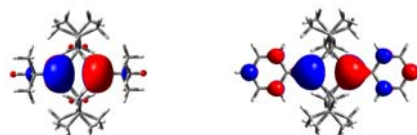


図9. 理論計算 (B3LYP/6-31G*レベル) で求めた化合物1(左)と5(右)のLUMO.

これらのラジカルアニオンのX線結晶構造解析を行ったところ、橋頭位のケイ素-ケイ素結合長はいずれも中性状態のときよりも伸長しており、特に化合物1のラジカルアニオンの伸長幅が大きいことがわかった(図10)。また、化合物1のラジカルアニオンでは*tert*-ブチル基はビシクロ[1.1.0]テトラシラン環に対して約30°トランス形に折れ曲がっているが、化合物5のラジカルアニオンではフェニル基の折れ曲がり角は小さい。このような構造上の違いはラジカルアニオンにおける不對電子の分布によって説明される。すなわち、化合物1のLUMOは π^* 軌道となっているため、電子が1個入ると π 単結合は弱まり、結合は大きく伸長する。また、橋頭位の二つのケイ素原子にはシリルラジカル性やシリルアニオン性が現れるためピラミッド構造になり、*tert*-ブチル基は大きく折れ曲がる。一方、化合物5のLUMOはケイ素-ケイ素 π 単結合とフェニル基の両方に分布するため、電子が1個入っても π 単結合はそれほど弱くならず、結合の伸長幅は相対的に小さくなり、橋頭位のケイ素原子のピラミッド化とフェニル基の折れ曲がり角も相対的に小さくなる。以上の結果から、ケイ素-ケイ素 π 単結合とフェニル基の共役はラジカルアニオンにおいても有効に働いていることがわかった。

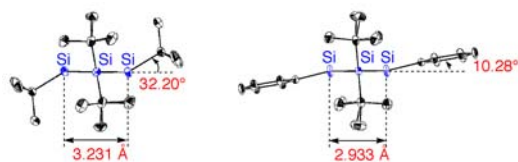
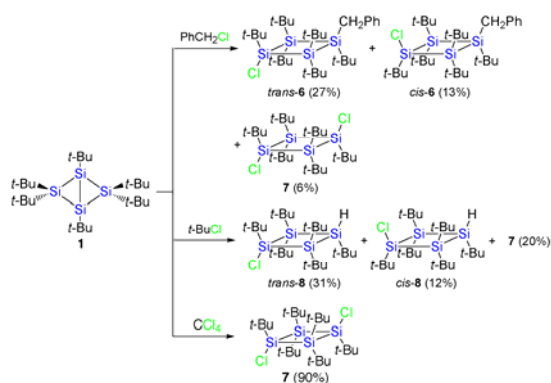


図10. 化合物1(左)と5(右)のラジカルアニオンの分子構造.

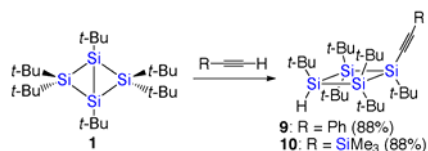
(4) 14族元素-14族元素 π 単結合の反応性

化合物1に塩化ベンジルを反応させると、ケイ素-ケイ素 π 単結合にベンジル基と塩素原子が付加した *trans*-6 及び *cis*-6 が生成した。また、化合物1に塩化 *tert*-ブチルを反応

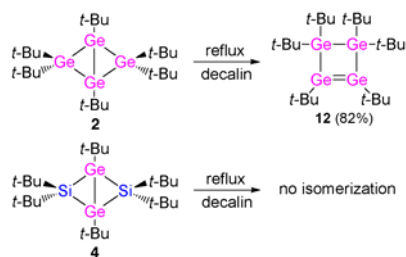
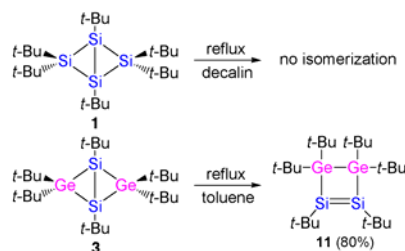
させると、水素原子と塩素原子が付加した *trans*-**8** 及び *cis*-**8** が得られた。この反応では *tert*-ブチル基がかさ高いためにケイ素上に導入されず、代わりに水素原子が結合したものと考えられる。いずれの反応でも塩素原子が 2 個付加した化合物 **7** も生成した。これらの反応を ESR で追跡したところ、同一のシリルラジカル中間体が検出され、この反応はラジカル機構で進行していると考えられる。また、化合物 **1** と四塩化炭素の反応では化合物 **7** が高収率で生成した。



また、化合物 **1** と末端アルキンを反応させると、アルキニル基と水素原子が付加した化合物 **9** 及び **10** が得られた。ジシレンと末端アルキンの反応では付加環化生成物が得られることが報告されているが、化合物 **1** ではケイ素-ケイ素 π 単結合が長いために付加環化が起こらず、化合物 **9** 及び **10** が生成したと考えられる。



化合物 **1** はデカリン環流下では反応しないが、ケイ素-ケイ素 π 単結合を長くした化合物 **3** をトルエン中で環流すると、化合物 **11** への異性化が進行する。このような異性化反応はこれまで報告されておらず興味深い。一方、化合物 **2** をデカリン中で環流すると、化合物 **12** への異性化が進行するが、ゲルマニウム-ゲルマニウム π 単結合を短くした化合物 **4** では異性化が全く進行しない。従って、



このような異性化は π 単結合長が長い場合に進行することがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① S. Ishida, M. Ito, H. Horiuchi, H. Hiratsuka, S. Shiraishi, S. Kyushin, Synthesis and Properties of 5,10,15,20-Tetrakis[4'-(alkoxysilyl)phenyl]porphyrins: An Application of Selective Deprotection of Benzaldehyde Diethyl Acetals in the Presence of Alkoxy-silyl Groups, *Dalton Trans.* **2010**, in press. (査読有)
- ② N. Kato, T. Sanji, M. Tanaka, T. Fukasawa, S. Ishida, S. Kyushin, A Ladder Polysilane Wrapped with Amylose, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3212–3214. (査読有)
- ③ S. Ishida, K. Yoshimura, H. Matsumoto, S. Kyushin, Selective Si–C Bond Cleavage on a Diorganosilicon Porphyrin Complex Bearing Different Axial Ligands, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 362–363. (査読有)
- ④ S. Kyushin, K. Yoshimura, K. Sato, H. Matsumoto, Hyperchromic Effect of Silyl Groups on the UV–Visible Spectrum of 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 324–325. (査読有)
- ⑤ 久新莊一郎, 古くて新しいシリル基の置換基効果の研究, *化学と工業* **2008**, 61, 789–791. (査読有)
- ⑥ H. Hiratsuka, H. Horiuchi, Y. Takanoha, H. Matsumoto, T. Yoshihara, T. Okutsu, K. Negishi, S. Kyushin, H. Matsumoto, Excited-State Property of 1-(4-Cyanophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilane, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 1168–1169. (査読有)

[学会発表] (計 24 件)

- ① 大塚恭平, 石田真太郎, 久新莊一郎, フェニル基と共役したケイ素-ケイ素 π 単結合化合物の創製, 日本化学会第 90 春季年会, 2010.3.27, 東大阪.
- ② K. Otsuka, S. Ishida, S. Kyushin, Synthesis of a Silicon–Silicon π Single Bond Compound Conjugated with Phenyl Groups, 5th Inter-

- national Symposium on Silicon Science and 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, 2009.12.10, Kiryu (Japan).
- ③ 大塚恭平, 石田真太郎, 久新莊一郎, フェニル基と共役したケイ素-ケイ素 π 単結合化合物の創製, 第13回ケイ素化学協会シンポジウム, 2009.10.30, 唐津.
- ④ S. Kyushin, S. Ishida, π Single Bonds between Group 14 Elements, The 14th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 2009.10.9, Nagoya (Japan).
- ⑤ 大塚恭平, 石田真太郎, 久新莊一郎, フェニル基と共役したケイ素-ケイ素 π 単結合化合物の創製, 第20回基礎有機化学討論会, 2009.9.30, 桐生.
- ⑥ 久新莊一郎, 石田真太郎, 14族元素-14族元素 π 単結合の生成と特徴, 第20回基礎有機化学討論会, 2009.9.28, 桐生.
- ⑦ S. Kyushin, π Single Bonds between Group 14 Elements, ISNA-13 Satellite Meeting: Diradicals and Multiradicals: Theory and Experiment, 2009.7.28, Namur (Belgium).
- ⑧ 前川浩二, 石田真太郎, 久新莊一郎, ヘキサ-*tert*-ブチルビシクロ[1.1.0]テトラゲルマンと末端アルキンの反応によって生じる新規シクロテトラゲルマン, 日本化学会第89春季年会, 2009.3.28, 船橋.
- ⑨ 吉村公男, 久新莊一郎, 14族元素-14族元素 π 単結合の結合長制御, 日本化学会第89春季年会, 2009.3.28, 船橋.
- ⑩ 久新莊一郎, 14族元素-14族元素 π 単結合の結合長制御, 分子科学研究所研究会「ピラジカル化学とその展望」, 2009.3.6, 岡崎.
- ⑪ 吉村公男, 久新莊一郎, 14族元素-14族元素 π 単結合の結合長制御, 第35回有機典型元素化学討論会, 2008.12.13, 八王子.
- ⑫ 中林 丘, 石田真太郎, 久新莊一郎, ヘキサ-*tert*-ブチルビシクロ[1.1.0]テトラシランの反応, 第35回有機典型元素化学討論会, 2008.12.11, 八王子.
- ⑬ 石田真太郎, 松本直純, 松本英之, 久新莊一郎, ヘキサ-*tert*-ブチルビシクロ[1.1.0]テトラゲルマンの異常な構造と性質, 第55回有機金属化学討論会, 2008.9.28, 堺.
- ⑭ 久新莊一郎, 14族元素-14族元素 π 単結合, 日本化学会第2回関東支部大会, 2008.9.19, 桐生.
- ⑮ 前川浩二, 松本直純, 石田真太郎, 久新莊一郎, ヘキサ-*tert*-ブチルビシクロ[1.1.0]テトラゲルマンの反応, 日本化学会第2回関東支部大会, 2008.9.18, 桐生.
- ⑯ 中林 丘, 石田真太郎, 久新莊一郎, ヘキサ-*tert*-ブチルビシクロ[1.1.0]テトラシランの反応, 日本化学会第2回関東支部大会, 2008.9.18, 桐生.
- ⑰ T. Nakabayashi, S. Ishida, S. Kyushin, Reactions of Hexa-*tert*-butylbicyclo[1.1.0]-tetrasilane, Post ISOS XV Symposium, 2008.6.9, Takasaki (Japan).
- ⑱ S. Ishida, N. Matsumoto, S. Kyushin, Synthesis, Structure, and Properties of the First Stable Bicyclo[1.1.0]tetragermane, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 2008.6.3, Jeju (Korea).
- ⑲ S. Kyushin, Silicon-Silicon π Single Bond, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 2008.6.3, Jeju (Korea).
- ⑳ 久新莊一郎, 14族元素-14族元素 π 単結合の化学, 日本化学会第88春季年会, 2008.3.30, 東京.
- ㉑ 中林 丘, 石田真太郎, 久新莊一郎, ヘキサ-*tert*-ブチルビシクロ[1.1.0]テトラシランの反応, 日本化学会第88春季年会, 2008.3.26, 東京.
- ㉒ 松本直純, 石田真太郎, 久新莊一郎, 松本英之, 初めての安定なビシクロ[1.1.0]テトラゲルマンの構造と性質, 第34回有機典型元素化学討論会, 2007.12.13, 吹田.
- ㉓ N. Matsumoto, S. Ishida, S. Kyushin, H. Matsumoto, Structure and Properties of the First Stable Bicyclo[1.1.0]tetragermane, The First Asian Silicon Symposium, 2007.11.2, Zao (Japan).
- ㉔ S. Kyushin, Silicon-Silicon π Single Bond, The 40th Silicon Symposium, 2007.6.1, Victoria (Canada).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久新 莊一郎 (KYUSHIN SOICHIRO)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40195392

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし